

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-268750

(43)Date of publication of application : 15.10.1996

(51)Int.Cl.

C04B 35/42
C04B 35/42
C04B 35/50
H01B 1/08
H01M 8/02
// H05B 3/14

(21)Application number : 07-038122

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 27.02.1995

(72)Inventor : TERASHI YOSHITAKE
AKIYAMA MASAHIDE
NANJIYOU HIDEHIRO

(30)Priority

Priority number : 07 14954 Priority date : 01.02.1995 Priority country : JP

(54) ELECTRICALLY CONDUCTIVE CERAMICS

(57)Abstract:

PURPOSE: To suppress expansion and shrinkage due to a change of an oxidizing- reducing atmosphere.

CONSTITUTION: This electrically conductive ceramics is made of a multiple oxide contg. at least La and Cr as metallic elements. When the entire compsn. of the constituent metallic elements of the multiple oxide by atomic ratio is represented by the formula $Lax (M1) (M2)zCrp$ (where M1 is at least one kind of element selected from among Mg, Ca, Sr and Ba and M2 is Zr or a combination of Zr with at least one kind of element selected from among Hf and the group IIIa element of the Periodic Table except La), (x), (y), (z) and (p) in the formula satisfy $x+y+z+p=2$, $x > 0$, $z > 0$, $p > 0$, $0.002 \leq y \leq 0.9$ and $0.001 \leq y-z \leq 0.8$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3245316

[Date of registration] 26:10:2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-268750

(43) 公開日 平成8年(1996)10月15日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/42			C 0 4 B 35/42	
	1 0 1			1 0 1
35/50			35/50	
H 0 1 B 1/08			H 0 1 B 1/08	
H 0 1 M 8/02			H 0 1 M 8/02	E
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-38122

(22) 出願日 平成7年(1995)2月27日

(31) 優先権主張番号 特願平7-14954

(32) 優先日 平7(1995)2月1日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72) 発明者 寺師 吉健

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 秋山 雅英

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 南上 英博

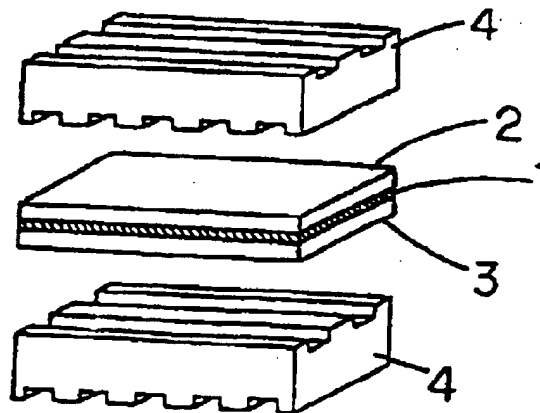
鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 導電性セラミックス

(57) 【要約】

【目的】酸化／還元雰囲気の変化に伴う膨張／収縮を抑制する。

【構成】金属元素として少なくともLaおよびCrを含む複合酸化物からなる導電性セラミックスであって、複合酸化物を構成する金属元素の原子比による全体組成を $La_x (M1)_y (M2)_z Cr_p$ (但し、M1はMg、Ca、Sr及びBaの群から選ばれる少なくとも1種、M2は、Zr、あるいはZrと、Laを除く周期律表第3a族元素およびHfの群から選ばれる少なくとも1種との組み合わせ) で表した時、式中のx、y、zおよびpが、 $x+y+z+p=2$ 、 $0<x$ 、 $0<z$ 、 $0<p$ 、 $0.002\leq y\leq 0.9$ 、 $0.001\leq y-z\leq 0.8$ を満足することを特徴とする導電性セラミックスを燃料電池セルの集電部材や発熱素子として使用する。



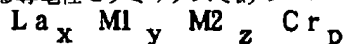
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】金属元素として少なくともLaおよびCr

を含む複合酸化物からなる導電性セラミックスであつ *



式中、Ml は、Mg、Ca、Sr及びBaの群から選ばれる少なくとも1種
M2 は、Zr、あるいはZrと、Laを除く周期律表第3a族元素およびHfの群から選ばれる少なくとも1種との組み合わせ

*て、該複合酸化物を構成する金属元素の原子比による全体組成を下記化1

【化1】

で表した時、化1中のx、y、zおよびpが、

$$x+y+z+p=2$$

$$0 < x, 0 < z, 0 < p,$$

$$0.002 \leq y \leq 0.9$$

$$0.001 \leq y-z \leq 0.8$$

を満足することを特徴とする導電性セラミックス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

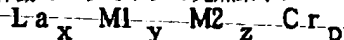
【産業上の利用分野】本発明は、固体電解質型燃料電池セルのセパレータ、ガスディフューザー、およびインターコネクタなどの集電材料あるいはセラミック発熱素子として好適なLaCrO₃系導電性セラミックスに関する。

【0002】

【従来技術】LaCrO₃で表される化合物は、高温において化学的安定性に優れ、また電子伝導性が高いことから固体電解質型燃料電池セルのセパレータ、ガスディフューザ、およびインターコネクタなどの集電材料あるいはセラミック発熱素子への応用が検討されている。また、最近では電気伝導性を高めるためにCa、Sr、BaあるいはMg等により、LaあるいはCrの一部を

置換したLaCrO₃系材料も提案されている。
【0003】固体電解質型燃料電池セルにおいては、図1に示すようにY₂O₃安定化ZrO₂の電解質1の一面に多孔性のLaをCa、Srで置換したLaMnO₃を空気極2として形成し、他方の面に多孔性のNi-ZrO₂(Y₂O₃含有)からなる燃料極3を形成して単セルが構成されている。この単セルは上述のLaCrO₃系のセパレータ4で挟みこまれている。なお、発電はセルの空気極側に空気(酸素)、燃料極側に燃料(水素)を供給して1000~1050℃の温度で行われる。

【0004】一方、高温作動のセラミックの発熱素子に*



式中、Ml は、Mg、Ca、Sr及びBaの群から選ばれる少なくとも1種
M2 は、Zr、あるいはZrと、Laを除く周期律表第3a族元素およびHfの群から選ばれる少なくとも1種との組み合わせ

【0009】で表した時、化1中のx、y、zおよびpが、

10※においては、チタン酸バリウムなどに代表されるPTCサーミスタと呼ばれる抵抗素子が知られている。この素子は、高温で電気抵抗が大きいため自己温度制御機能を有するのが特徴であるが、使用温度が350℃程度までの比較的低温領域で使用される。これに対して使用温度が400℃~1200℃のセラミック発熱素子として特願平5-103117号に記載されるようにLaCrO₃系材料の自己発熱型のセラミック発熱素子も提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする問題点】このLaCrO₃系材料は、上述のように固体電解質型燃料電池セルの集電材料や各種セラミック発熱素子として好適な材料であるが、酸化雰囲気で作製されたLaCrO₃系材料は、還元雰囲気中において膨張するという致命的な欠点を有している。そのため、雰囲気を酸化状態/還元状態に繰り返し膨張と収縮を繰り返し材料中にクラックが発生し、その結果、燃料電池セルや発熱素子が破壊するという問題があった。

【0006】

【問題点を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題点に対して膨張/収縮を抑制するための方法について検討を重ねた結果、少なくともLaとCrを含む複合酸化物において、LaあるいはCrの一部をMg、Caなどのアルカリ土類元素により置換すると同時に、Zrにより置換することにより、膨張、収縮挙動が抑制されこの問題が解決できるところを見だし本発明に至った。

【0007】即ち、本発明の導電性セラミックスは、金属元素として少なくともLaおよびCrを含む複合酸化物からなる導電性セラミックスであつて、該複合酸化物を構成する金属元素の原子比による全体組成を下記化1

【0008】

【化1】

$$\star x+y+z+p=2$$

$$\star 50 \quad 0 < x, 0 < z, 0 < p$$

$$0.002 \leq y \leq 0.9$$

$$0.001 \leq y - z \leq 0.8$$

を満足することを特徴とするものである。

【0010】本発明の導電性セラミックスにおいて、化1中のx、y、zおよびpの値を上記に限定した理由について説明する。まず、Mg、Ca、SrおよびBaの群から選ばれる少なくとも1種の量を示すy値が0.002より小さいと電気伝導度が小さくなり、導電性セラミックスとしての本質的特性が得られず、燃料電池セルのサバレータ、インターコネクタ、発熱素子として使用できない。また、このy値が0.9より大きいと電気伝導度が小さくなるとともに、焼結性も悪くなる。さらに、上記y値とZr、あるいはZrと、Laを除く周期律表第3a族元素およびHfの群から選ばれる少なくとも1種の組み合わせの量を示すz値との差(y-z)が0.001より小さいと電気伝導度が小さく、逆に0.8を超えると焼結性が低下する。また、z値が0では膨張/収縮の抑制効果が得られない。本発明によれば、上記の観点からさらに望ましい範囲は

$$x + y + z + p = 2$$

$$0 < x, 0 < p,$$

$$0.3 \leq y \leq 0.6$$

$$0.1 \leq z \leq 0.3$$

$$0.1 \leq y - z \leq 0.4$$

である。

【0011】なお、本発明の導電性セラミックスによれば、Crの一部をCrに対して30原子%以下の割合でMn、Fe、Coで置換することもできる。この場合、Mn、Fe、Co等はpとして計算される。

【0012】また、前記化1におけるLa量を示すxについて、A元素がMgの場合、

$$1.6 / (1.8 + x + y) \leq x \leq 3.2 / (1.8 + x + y)$$

の範囲がよい。これは、xが3.0/(1.8+x+y)を超えると焼成条件によりLa₂O₃の析出量が多くなり、空気中の水分あるいは炭酸ガスと反応して材料が分解する場合がある。また、xが1.6/(1.8+x+y)より小さいと焼結性が低下し、材料を焼結させるためには1700℃以上の温度が必要となり経済的でない。

【0013】一方、A元素がCa、Ba、Srの場合、Mgの場合と同様な理由により

$$1.6 / (1.7 + x + y) \leq x \leq 3.2 / (1.7 + x + y)$$

を満足することが望ましい。

【0014】本発明の導電性セラミックスは、主結晶相は、一般式ABO₃で表されるペロブスカイト型結晶からなるもので、M1中のCa、Sr、BaはLaとともにAサイトを構成し、MgはCrとともにBサイトを構成する。さらに、M2のZrあるいは周期律表第3a族

元素は、添加量にもよるがほとんどの場合、Bサイトを構成する。

【0015】また、組織構造としては、M1がMgの場合、y値がほぼ0.2を、M1がCa、Sr、Baの場合、y値がほぼ0.3をそれぞれ超えると、LaCrO₃のペロブスカイト主結晶中に少なくともMgO、CaO、SrO、BaOなどの結晶が分散析出する。また、本発明の導電性セラミックスによれば、MgOやCaOの他に、場合によってはごくわずかなLa₂O₃、Y₂O₃、ZrO₂、あるいはLaと周期律表第3a族元素との固溶体酸化物が析出する場合があるが、これらの材料は焼結性や電気伝導度に影響しないために特に問題はない。

【0016】MgO、CaO、BaOの析出は、セラミックスの熱膨張係数を制御する効果を有している。LaCrO₃固溶体の熱膨張係数は固体電解質と比較して小さく、燃料電池セルを構成した場合に熱応力が発生し、場合によってはセルが破壊する場合がある。本発明によれば、MgO、CaO等の結晶を析出させることによりLaCrO₃固溶体とMgOあるいはCaOの複合酸化物として熱膨張係数を固体電解質の熱膨張係数に一致させることができる。

【0017】分散析出したMgO、CaOの平均結晶粒径は、強度の点から50μm以下、特に10μm以下であることが望ましい。主結晶相であるLaCrO₃固溶体相も、強度の点から50μm以下、特に20μm以下が好ましい。これらの結晶相の平均結晶粒径が50μmを超えると材料の機械的強度が小さくなり熱衝撃により破壊される場合があるためである。

【0018】また、本発明の導電性セラミックスは、高温で使用される場合には、高い耐クリープ特性が要求される。この耐クリープ特性は、セラミックス中にAlやSiにより大きく影響され、耐クリープ特性を高くするにはAl、Siの総量を5重量%以下、特に2重量%以下に制御することが望ましい。

【0019】本発明の導電性セラミックスを燃料電池セルのインターコネクタやセバレータとして使用する場合には、このセラミックスの熱膨張係数は、固体電解質であるY₂O₃ 或いはYb₂O₃により安定化されたZrO₂や、CaO、SrO等を添加してなるLaMnO₃系空気極と一致させることで熱応力の発生を抑制し、セルの破壊を防止することができる。そのため、導電性セラミックスの熱膨張係数は、室温から1000℃の温度範囲で10~11×10⁻⁶/℃の範囲に調整することが必要である。かかる点から化1の望ましい範囲としては

$$x + y + z + p = 2$$

$$0 < x, 0 < z, 0 < p,$$

$$0.3 \leq y \leq 0.6$$

$$0.1 \leq y - z \leq 0.4$$

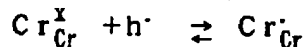
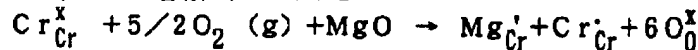
がよい。

5

【0020】本発明の導電性セラミックスにおいて、M2の一部を構成する周期律表第3a族元素としては、具体的にはY、Yb、Sc、Sm、Dy、Nd、Pr、Ce、GdおよびErの群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

【0021】本発明の導電性セラミックスを製造するには、出発原料としてLa₂O₃、Cr₂O₃の粉末の他、M1およびM2を構成する金属の酸化物あるいは熱処理により酸化物を形成する炭酸塩、硝酸塩などの化合物を用いて、それらの金属元素比が前述した化1を満足するように調合しジルコニアボールを用いたボールミル、振動ミルで混合した後、この粉末をさらに所定の粉末粒子径になるように粉砕し、これを所望の成形手段、例えば、金型プレス、冷間静水圧プレス、押出し成形等により任意の形状に成形し、1400～1700℃の温度で大気中あるいはAr等の不活性雰囲気中で2～7時間焼成して作製する。製品の寸法精度を高めるためには、成形前に一度1300～1600℃の温度で2～5時間仮焼処理して一部が固溶体粉末となった粉末を用いて成形焼成すればよい。また、予め、Mg、Ca等を含むLaCrO₃固溶体粉末を作製した後、MgO、La₂O₃、Y₂O₃、ZrO₂等を所定量添加して調製してもよい。

【0022】次に、本発明の導電性セラミックスを燃料電池のインターコネクタやセパレータなどの集電部材として用いる場合について説明する。図1に示した平板型燃料電池セルにおいて、3～15モル%のY₂O₃、Yb₂O₃、Sc₂O₃あるいはEr₂O₃を含有した安定化ZrO₂または5～30モル%のY₂O₃、Yb₂O₃、Gd₂O₃のうちの1種を含有したCeO₂からなる固体電解質1の片面に例えば、Laを10～20原子%のSr、Caで置換した多孔性のLaMnO₃または特願平5-66935号などの材料からなる空気極2を、他方の面には燃料極3として多孔性の60体積%Ni-40体積%ZrO₂ (Y₂O₃含有) サーメットを*



ここで、Cr_{Cr}^Xは3価のCrイオン、O₂(g)は酸素ガス、

Mg_{Cr}^IはCrを置換したMgイオン、Cr_{Cr}^Iは4価のMnイオン、

O₀^Xは格子点の酸素イオン、h[·]はホールをそれぞれ示す。

【0026】しかしながら、LaCrO₃は高温の還元雰囲気中において膨張することが知られている。この膨張は、下記化3

※【0027】
【化3】

6

*形成する。これを単セルとしてセル間を接続するセパレータと呼ばれる集電部材4が、空気極と隣接するセルの燃料極とを電気的に接続する。本発明の導電性セラミックスをこの集電部材4として用いる。かかるセルにおいては、空気極2には空気あるいは酸素ガス、燃料極に水素、COおよびCO₂ガス等が供給される。このため、集電部材4の一方の面が酸化性ガス、他方の面が還元性ガスと接触し、これらを完全に隔離する必要性から、高電気伝導性の他、高緻密質が要求され、そのため開気孔率としては1%以下、特に0.5%以下が好ましい。また、円筒型燃料電池セルにおいては、本発明の導電性セラミックスは、円筒状燃料電池セルのインターコネクタとしても使用することができる。

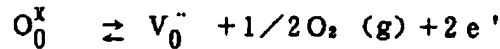
【0023】次に、本発明の導電性セラミックスを円筒状の発熱素子として用いた場合について説明する。図2に示す発熱素子は、円筒状焼結体からなる抵抗体5と両端に形成した電極6、7により構成される。本発明の導電性セラミックスは抵抗体5として使用される。この発熱素子は電極6、7に50V以下の電圧を印加することにより400～1200℃の温度で作動させることが可能である。発熱素子としては図2の円筒状の他、平板形状をはじめ円筒スパイラル、ハニカム構造などの任意に作製することができる。発熱素子においては、必ずしも緻密質であることは要求されないが、素子の高温強度や耐クリープ性の観点からは開気孔率としては20%以下、特に10%以下であることが好ましい。

【0024】

【作用】LaCrO₃の重要な特性は酸化雰囲気から還元雰囲気において電気伝導性を有することである。例えば、LaCrO₃において、Crの一部をMgにより置換すると下記化2に従い、ホールが生成し、これが電気伝導が発現する。

【0025】

【化2】



ここで、 $\text{V}_0^{\cdot\cdot}$ は酸素イオン空孔、 e' は電子を示す。

【0028】に示すように、還元雰囲気中で酸素が結晶中から抜けて、陽イオン同士の斥力が大きくなり、その結果結晶格子が膨張することによって考えられる。 LaCrO_3 は雰囲気の変化による膨張/収縮が繰り返し生じるような操作を行うと最終的には破壊に至る。具体的な例を挙げると、燃料電池セルのセパレータあるいはインターコネクタは一方を酸素雰囲気、また他方は水素などの還元雰囲気中に曝されるため、還元雰囲気に曝された方は膨張して材料表面に引っ張り応力が発生するが、燃料電池セルの停止により、水素を停止して酸化雰囲気に戻されると逆に収縮する。従って、このような燃料電池セルの運転停止を繰り返すと LaCrO_3 は破壊しその結果、セル自体も破壊されることになる。

【0029】本発明では、酸化/還元雰囲気の変化に伴う膨張/収縮を抑制する方法について種々検討した結果、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba により La あるいは Cr の一部を置換すると同時に、少なくとも Zr を置換することにより、この還元雰囲気における膨張を小さくすることができることを見いだした。この理由は明確ではないが、 Zr を置換することにより La と Mg 、 Ca 等の陽イオン間の相互作用が小さくなったことによるか、または酸素イオン空孔の生成が抑制されたことによると推定される。

*【0030】

【実施例】

実施例1

市販の純度99.9%の周期律表第3a族元素酸化物、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 BaCO_3 、 MgO 、 Cr_2O_3 、 ZrO_2 を用い、これらを表1、2の第1の複合酸化物組成になるように調合し、ジルコニアボールを用いたボールミルにて24時間混合した後、これを $5 \times 5 \times 4.5 \text{ mm}$ の長さに成形した後、大気中 1500°C で5時間焼成した。

【0031】得られた焼結体に対して、アルキメデス法により開気孔率の測定を行い焼結性を判断した。またこの焼結体にPt電極を焼き付け、これを電極として電圧端子間距離を20mmとして直流4端子法により 100°C 、大気中の電気伝導度を測定した。さらに、 100°C 、24時間水素中に試料を放置した後、室温にて焼結体の膨張率を測定した。また、比較のために 2000°C 、Ar中で焼成した $\text{LaMg}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_3$ と $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ についても上記と同様に評価を行った。結果は表1、表2に示した。

【0032】

【表1】

試料 No.	$\text{La}_x \text{Ml}_y \text{M}_2 \text{Zr}_z \text{Cr}_p$					y-z	開気孔 率 (%)	電気 伝導度 (S/cm)	膨張率 (%) $\times 100$	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}$ /°C)	
	x	Ml	y	M2	z						p
* 1	1.0	Mg	0.2	—	—	0.800	0.2	1.5	20.0	23.4	9.5
* 2	0.8	Ca	0.2	—	—	1.000	0.2	0.9	23.0	25.6	10.5
* 3	1.05	Mg	<u>0.002</u>	Zr	0.002	0.940	<u>0</u>	0.5	0.003	1.0	8.7
* 4	1.01	Mg	<u>0.0015</u>	Zr	0.001	0.9875	<u>0.0005</u>	0.3	0.008	1.0	8.7
5	1.01	Mg	0.002	Zr	0.001	0.987	0.001	0.4	0.13	1.2	8.7
6	1.002	Mg	0.050	Zr	0.010	0.938	0.040	0.1	4.2	1.4	9.2
7	1.002	Mg	0.150	Zr	0.050	0.798	0.100	0.3	10.1	1.6	9.8
8	0.990	Mg	0.300	Zr	0.100	0.670	0.200	0.1	12.2	2.4	10.0
9	0.873	Mg	0.400	Zr	0.100	0.627	0.300	0.3	9.0	1.8	10.2
10	0.837	Mg	0.500	Zr	0.100	0.563	0.400	0.3	8.8	2.6	10.5
11	0.775	Mg	0.500	Zr	0.300	0.425	0.200	0.3	7.9	2.9	10.8
12	0.745	Mg	0.600	Zr	0.300	0.355	0.300	0.5	7.8	3.3	10.9
13	0.650	Mg	0.700	Zr	0.100	0.350	0.800	0.9	3.4	4.4	11.2
14	0.680	Mg	0.800	Zr	0.200	0.320	0.600	0.9	3.1	4.6	11.2
15	0.590	Mg	0.900	Zr	0.200	0.310	0.700	0.9	2.9	5.5	11.4
16	0.700	Mg	0.900	Zr	0.100	0.300	0.800	0.8	2.5	5.1	11.3
*17	0.740	Mg	0.900	Zr	0.050	0.310	<u>0.850</u>	20.4	1.5	3.9	11.5
*18	0.520	Mg	<u>1.000</u>	Zr	0.200	0.280	0.800	18.1	0.002	4.7	11.7

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0033】

* * 【表2】

試料 No.	La _x Ml _y M2 _z Cr _p				γ-z	開気孔 率 (%)	電気 伝導率 (S/cm)	発電率 (%) ×100	熱膨張係数 (×10 ⁻⁶ /°C)
	x	Ml _y y	M2 _z z	p					
19	0.860	Mg 0.400	Y Zr 0.050 0.100	0.580	0.250	0.3	8.6	5.4	10.4
20	0.870	Mg 0.400	Yb Zr 0.050 0.100	0.580	0.250	0.3	9.1	5.7	10.5
21	0.870	Mg 0.400	Nd Zr 0.050 0.100	0.580	0.250	0.2	8.9	5.6	10.4
22	0.870	Mg 0.400	Dy Zr 0.050 0.100	0.580	0.250	0.3	8.8	4.9	10.6
23	0.870	Mg 0.400	Se Zr 0.050 0.100	0.580	0.250	0.4	9.6	5.1	10.5
24	1.005	Ca 0.100	Zr 0.050	0.845	0.050	0.3	5.5	3.4	9.7
25	0.915	Ca 0.400	Zr 0.100	0.585	0.300	0.4	9.3	6.6	10.4
26	0.975	Sr 0.500	Zr 0.100	0.725	0.400	0.4	7.5	7.9	10.9
27	0.805	Sr 0.500	Zr 0.300	0.395	0.200	0.2	7.3	7.7	10.7
28	0.960	Ba 0.300	Zr 0.100	0.640	0.200	0.3	13.1	5.2	10.1
29	0.870	Mg 0.200 Ca 0.100	Zr 0.100	0.730	0.200	0.3	12.1	4.1	10.2
30	0.870	Mg 0.200 Sr 0.100	Zr 0.100	0.730	0.200	0.3	11.6	5.0	10.1
*31	1.002	Ba 0.100	Zr 0.200	0.698	-0.100	0.3	0.0002	3.2	9.8
32	0.930	Mg 0.300	Zr 0.100	Cr 0.570 Co 0.100	0.200	0.2	10.3	4.4	9.9
33	0.930	Mg 0.300	Zr 0.100	Cr 0.570 Ni 0.100	0.200	0.1	10.2	4.1	9.8

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0034】表1、2の結果から明らかなように、Mgの原子比率yが0.002より小さい試料No.4では電気伝導度が低い。Mg、Caの原子比率yが0.9を超える試料No.18は電気伝導度が悪く、開気孔率が15%を超え、焼結性も悪くなることがわかる。MgとZrとの原子比の差(y-z)が0.001より小さい試料No.3、No.31も同様に電気伝導度が低い。(y-z)が0.8より大きい試料No.17では焼結性が極めて悪くなり開気孔率が30%を超えている。さらにz値が0の試料No.1および2の従来品では膨張率が0.2%を超えるものであるが、本発明に基づき、組成制御されたセラミックスは、いずれも膨張率が0.1%以下、特に0.08%以下の優れた特性を示した。これらの中で0<x、0<z、0<p、0.3≤y≤0.6、0.1≤y-z≤0.4を満足する試料は10~11×10⁻⁶/°Cの熱膨張係数を有するものであった。

【0035】実施例2

実施例1の表1中、試料No.1、2、9、12および25の組成粉末を用いて、1500°Cで5時間焼成して厚み2mm、大きさ50mmで、1mm間隔で幅1mm、深さ1mmの溝が格子状に形成されたセパレータを作製した。また、市販の純度99.9%で厚み0.2mm、大きさ50mmの8モル%Y₂O₃を含有する安定化ZrO₂シートの一面に粉末粒子径が約2μmのLa_{0.8} ※50

※Sr_{0.2}MnO₃ 空気極粉末を、また他方の面には70体積%Ni-30体積%ZrO₂(8モル%Y₂O₃含有)燃料極粉末をそれぞれ30μmの厚みにスクリーン印刷して、1300°Cで3時間焼き付けた。これを上述のセパレータで挟み、空気極側に酸素ガス、燃料極側に水素ガスを流し、1000°Cで発電したところ、従来品である試料No.1、2では0.18~0.20W/cm²の発電性能を示したのに対して、本発明品の試料No.9、12、25では0.21~0.25W/cm²の良好な発電特性を示した。

【0036】また、1000°Cで100時間発電した後、N₂雰囲気中で室温まで冷却し、さらに雰囲気を水素雰囲気として1000°Cに昇温し発電した。これを10回繰り返した結果、従来品の試料No.1では6回、試料No.2では5回の繰り返しでセパレータは破壊したが、本発明品の試料No.9、12、25ではいずれも10回後においても破壊することなく、優れた安定性を示した。

【0037】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の導電性セラミックスは、高い導電率を維持しつつ、従来の材料に比較して還元雰囲気中での膨張を抑制することができるため、例えば燃料電池のセパレータ等や発熱素子として使用した場合においても、繰り返し運転においても膨張

収縮が抑制され安定した特性が得られる。また、発熱素子としての製造をより容易にするとともにその製造コストも低減することができる。

【図面の簡単な説明】

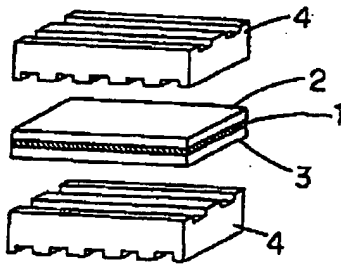
【図1】平板型燃料電池セルの構造を説明するための図である。

【図2】発熱素子の構造を説明するための図である。

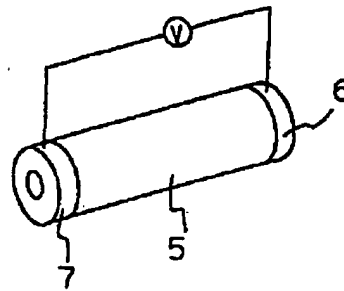
【符号の説明】

- 1 電解質
- 2 空気極
- 3 燃料極
- 4 集電部材
- 5 抵抗体
- 6、7 電極

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
// H05B 3/14

識別記号

庁内整理番号
0380-3K

FI
H05B 3/14

技術表示箇所

B

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the following-ization 1 about the whole composition by the atomic ratio of the metallic element which is the conductive ceramics which consist of a multiple oxide which contains La and Cr at least as a metallic element, and constitutes this multiple oxide.

[Formula 1]



式中、M1 は、Mg、Ca、Sr及びBaの群から選ばれる少なくとも1種
M2 は、Zr、あるいはZrと、Laを除く周期律表第3a族元素およびHfの群から選ばれる少なくとも1種との組み合わせ

Conductive ceramics with which it comes out, and it is characterized by x in ** 1, and y, z and p satisfying $x+y+z+p=20 < x$, $0 < z$, $0 < p$, and $0.002 \leq y \leq 0.90$, $0.01 \leq y-z \leq 0.8$ when expressed.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention is LaCrO₃ suitable as the current collection material or the ceramic heater elements of a solid oxide fuel cell cell, such as separator, a gas diffuser, and an interchange connector. It is related with system conductivity ceramics.

[0002]

[Description of the Prior Art] LaCrO₃ The compound expressed is excellent in chemical stability in an elevated temperature, and since electronic-conduction nature is large, the application to the current collection material or the ceramic heater elements of a solid oxide fuel cell cell, such as separator, a gas diffuser, and an interchange connector, is considered. Moreover, recently, in order to raise electrical conductivity, the LaCrO₃ system material which replaced a part of La or Cr is also proposed with calcium, Sr, Ba, or Mg.

[0003] It is Y₂O₃ as a solid oxide fuel cell cell is shown in drawing 1. Stabilization ZrO₂ LaMnO₃ which replaced porous La by the whole surface of an electrolyte 1 by calcium and Sr It forms as an air pole 2, the fuel electrode 3 which consists of porous nickel-ZrO₂ (Y₂O₃ content) is formed in the field of another side, and the single cell is constituted. This single cell is above-mentioned LaCrO₃. It inserted and is crowded with the separator 4 of a system. In addition, power generation supplies air (oxygen) to the air pole side of a cell, supplies fuel (hydrogen) to a fuel-electrode side, and it is carried out at the temperature of 1000-1050 degrees C.

[0004] The resistance element called PTC thermistor represented by the barium titanate etc. in the heater element of the ceramic of an elevated-temperature operation on the other hand is known. Although it is the feature that this element has a self-temperature-control function at an elevated temperature since electric resistance is large, a service temperature is comparatively used in a low-temperature field to about 350 degrees C. On the other hand, it is LaCrO₃ so that it may be indicated by Japanese Patent Application No. No. 103117 [five to] as a ceramic heater element whose service temperature is 400 degrees C - 1200 degrees C. The self-generation-of-heat type ceramic heater element of system material is also proposed.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This LaCrO₃ System material is LaCrO₃ produced by the oxidizing atmosphere as mentioned above although it was the current collection material of a solid oxide fuel cell cell, and a material suitable as various ceramic heater elements. System material has the fatal fault of expanding in reducing atmosphere. Therefore, when atmosphere was repeated to an oxidation state/reduced condition, expansion and contraction were repeated, the crack occurred in material, consequently there was a problem that a fuel cell cell and a heater element broke.

[0006]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating examination about the method for suppressing expansion/contraction to the above-mentioned problem, while this invention persons replaced a part of La or Cr with alkaline-earth elements, such as Mg and calcium, in the multiple oxide which contains La and Cr at least, when expansion and contraction behavior were suppressed and this problem was solvable by replacing by Zr, they found out things and resulted in this invention.

[0007] That is, the conductive ceramics of this invention are the following-ization 1 [0008] about the whole composition by the atomic ratio of the metallic element which is the conductive ceramics which consist of a multiple oxide which contains La and Cr at least as a metallic element, and constitutes this multiple oxide.

[Formula 1]



式中、M1 は、Mg、Ca、Sr及びBaの群から選ばれる少なくとも1種
M2 は、Zr、あるいはZrと、Laを除く周期律表第3 a族元素およびHfの群から選ばれる少なくとも1種との組み合わせ

[0009] It comes out, and when expressed, x in ** 1, and y, z and p are characterized by satisfying $x+y+z+p=20<x$, $0<z$, and $0<p<0.002$ $<y<0.90$ $0.001<y-z<0.8$.

[0010] In the conductive ceramics of this invention, the reason which limited x in ** 1 and the value of y, z, and p above is explained. First, if y value which shows at least one sort of amounts chosen from the group of Mg, calcium, Sr, and Ba is smaller than 0.002, electrical conductivity will become small, the essential property as conductive ceramics is not acquired, and it cannot be used as SAPARETA of a fuel cell cell, an interchange connector, and a heater element. Moreover, if this y value is larger than 0.9, while electrical conductivity will become small, a degree of sintering also becomes bad. the [furthermore, / except the above-mentioned y value, Zr, or Zr and La / periodic-table] -- if electrical conductivity is small when a difference (y-z) with z value which shows the amount of at least one sort chosen from 3a group element and the group of Hf of combination is smaller than 0.001, and 0.8 is exceeded conversely, a degree of sintering will fall. Moreover, z value is not acquired for the depressor effect of expansion/contraction by 0. According to this invention, still more desirable ranges are $x+y+z+p=20<x$, $0<p$, and $0.3<y<0.60$ $1<z<0.30$ $1<y-z<0.4$ from the above-mentioned viewpoint.

[0011] In addition, according to the conductive ceramics of this invention, Mn, Fe, and Co can also replace a part of Cr at a rate below 30

atom % to Cr. In this case, Mn, Fe, Co, etc. are calculated as p.

[0012] Moreover, when A element is Mg about x which shows the amount of La(s) in the above-izing 1, it is $1.6/(1.8+x+y) \leq x \leq 3.2/(1.8+x+y)$.

***** is good. This is La 2O3 by baking conditions, when x exceeds $3.0/(1.8+x+y)$. The amount of deposits may increase, it may react with the moisture in air, or carbon dioxide gas, and material may decompose. Moreover, when x is smaller than $1.6/(1.8+x+y)$, in order for a degree of sintering to fall and to make material sinter, the temperature of 1700 degrees C or more is not needed and economical.

[0013] On the other hand, it is $1.6/(1.7+x+y) \leq x \leq 3.2/(1.7+x+y)$ by the reason same when A elements are calcium, Ba, and Sr as the case of Mg.

It is desirable to carry out ** satisfactory.

[0014] For the conductive ceramics of this invention, the main crystal phase is a general formula ABO3. It consists of a perovskite type crystal expressed, and is M1. calcium, inner Sr, and inner Ba constitute A site with La, and Mg constitutes B site with Cr. M2

[furthermore,] the [Zr or periodic-table] -- although 3a group element is based also on an addition, in almost all cases, it constitutes B site

[0015] Moreover, as organization, it is M1. y value is about 0.2 when it is Mg M1 It is LaCrO3, when it is calcium, Sr, and Ba and y value exceeds about 0.3, respectively. The crystal of MgO, CaO, SrO, BaO, etc. carries out a distributed deposit at least during a perovskite main crystal. moreover -- according to the conductive ceramics of this invention -- everything but MgO or CaO -- a case -- the [very slight La 2O3, Y2 O3, ZrO2 or La, and / periodic-table] -- although a solid-solution oxide with 3a group element may deposit, since such material influences neither a degree of sintering nor electrical conductivity, there is especially no problem

[0016] The deposit of MgO, CaO, and BaO has the effect which controls the coefficient of thermal expansion of ceramics. LaCrO3 As compared with a solid electrolyte, it is small, when a fuel cell cell is constituted, thermal stress occurs, and depending on the case, a cell may destroy the coefficient of thermal expansion of the solid solution. It is LaCrO3 by depositing the crystal of MgO, CaO, etc. according to this invention. A coefficient of thermal expansion can be made in agreement with the coefficient of thermal expansion of a solid electrolyte as a multiple oxide of the solid solution, MgO, or CaO.

[0017] As for especially the diameter of average crystal grain of MgO and CaO that carried out the distributed deposit, it is desirable from a strong point that it is 10 micrometers or less 50 micrometers or less. LaCrO3 which is the main crystal phase A solid-solution phase also has especially desirable 20 micrometers or less 50 micrometers or less from a strong point. When the diameter of average crystal grain of these crystal phases exceeds 50 micrometers, it is because the mechanical strength of material becomes small and may be destroyed by the thermal shock.

[0018] Moreover, when the conductive ceramics of this invention are used at an elevated temperature, a high creep-proof property is required. As for this creep-proof property, for it being greatly influenced by aluminum and Si into ceramics, and especially making a creep-proof property high, it is desirable to control the total amount of aluminum and Si to 2 or less % of the weight 5 or less % of the weight.

[0019] It is Y2 O3 whose coefficient of thermal expansion of these ceramics is a solid electrolyte when using the conductive ceramics of this invention as the interchange connector and separator of a fuel cell cell. Or Yb 2O3 Stable ZrO2 LaMnO3 which comes to add CaO, SrO, etc. Generating of thermal stress can be suppressed by making it in agreement with a system air pole, and destruction of a cell can be prevented. Therefore, the coefficient of thermal expansion of conductive ceramics needs to adjust to the range of 10 - 11x10-6/degree C by the 1000-degree C temperature requirement from a room temperature. As a desirable range of this formation 1 of a point shell, $x+y+z+p=20<x$, $0<z$, $0<p$, and $0.3 \leq y \leq 0.60$, $1 \leq y \leq 0.4$ are good.

[0020] the conductive ceramics of this invention -- setting -- M2 the [which constitutes a part / periodic-table] -- as a 3a group element, at least one sort specifically chosen from the group of Y, Yb, Sc, Sm, Dy, Nd, Pr, Ce, Gd, and Er is mentioned

[0021] In order to manufacture the conductive ceramics of this invention They are La 2O3 and Cr 2O3 as a start raw material. M1 besides powder And M2 The carbonate which forms an oxide with the metaled oxide or heat treatment to constitute, compounds, such as a nitrate, - using -- those metallic element ratios -- the above-mentioned -- the ball mill using [prepare so that-izing 1 may be satisfied the bottom, and] the zirconia ball -- After mixing by the vibration mill, this powder is ground so that it may become a further predetermined powder particle diameter. It fabricates in arbitrary configurations by the forming means of a request of this, for example, the die press, the cold isostatic press, extrusion molding, etc., and at the temperature of 1400-1700 degrees C, in the atmosphere or inert atmospheres, such as Ar, it calcinates for 2 to 7 hours, and produces. What is necessary is to carry out temporary quenching treatment at the temperature of 1300-1600 degrees C at once for 2 to 5 hours, and just to carry out forming baking using the powder with which the part became solid-solution powder before fabrication, in order to raise the dimensional accuracy of a product. moreover, LaCrO3 which contains Mg, calcium, etc. beforehand MgO and La 2O3 after producing solid-solution powder, Y2 O3, and ZrO2 etc. -- specified quantity addition may be carried out and you may prepare

[0022] Next, the case where the conductive ceramics of this invention are used as current collection members, such as an interchange connector of a fuel cell and separator, is explained. In the monotonous type fuel cell cell shown in drawing 1 Y2 O3 [3-15 mol %], Yb 2O3 and Sc 2O3 Or Er 2O3 Contained stabilization ZrO2 Or Y2 O3 [5-30 mol %], Yb 2O3 and Gd 2O3 CeO2 containing one sort from -- one side of the becoming solid electrolyte 1 -- for example porous LaMnO3 which replaced La from Sr of 10 - 20 atom %, and calcium or the air pole 2 which consists of material, such as Japanese Patent Application No. No. 66935 [five to], -- 60 volume %nickel-40 volume % ZrO2 (Y2 O3 content) of the porosity [field / of another side] as a fuel electrode 3 A cermet is formed. the current collection called separator which connects between cells by making this into a single cell -- a member 4 connects electrically the fuel electrode of the cell which adjoins an air pole the conductive ceramics of this invention -- this current collection -- it uses as a member 4 It sets in this cell and is hydrogen, and CO and CO2 to air or oxygen gas, and a fuel electrode in an air pole 2. Gas etc. is supplied. for this reason, current collection -- the field of a oxidizing gas and another side contacts [one field of a member 4] reducing gas, and the high substantia compacta besides high electrical conductivity is required from the need of isolating these completely, therefore 0.5% or less is desirable 1% or less especially as a rate of an open pore Moreover, in a cylindrical fuel cell cell, the conductive ceramics of this invention can be used also as an interchange connector of a cylinder-like fuel cell cell.

[0023] Next, the case where the conductive ceramics of this invention are used as a cylinder-like heater element is explained. The heater element shown in drawing 2 is constituted by the resistor 5 which consists of a cylinder-like sintered compact, and the electrodes 6 and 7 formed in ends. The conductive ceramics of this invention are used as a resistor 5. As for this heater element, it is possible by impressing the voltage not more than 50V to electrodes 6 and 7 to make it operate at the temperature of 400-1200 degrees C. As a heater element, a monotonous configuration besides the shape of a cylinder of drawing 2 can be begun, and it can produce to arbitration, such as a cylinder

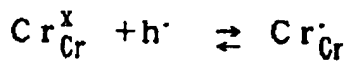
spiral and a honeycomb structure. As for it being not necessarily the quality of precise, from the high temperature strength of an element, or a viewpoint of creep resistance, it is desirable in a heater element, although not required especially as a rate of an open pore that it is 10% or less 20% or less.

[0024]

[Function] LaCrO₃ An important property is having electrical conductivity in reducing atmosphere from an oxidizing atmosphere. For example, LaCrO₃ If it sets and Mg replaces a part of Cr, according to the following-izing 2, a hole will generate and electric conduction will be discovered for this.

[0025]

[Formula 2]



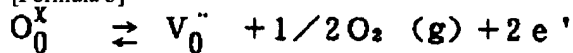
ここで、 $\text{Cr}_{\text{Cr}}^{\text{x}}$ は3価のCrイオン、 $\text{O}_2 (\text{g})$ は酸素ガス、

Mg_{Cr}' はCrを置換したMgイオン、 $\text{Cr}_{\text{Cr}}^{\cdot}$ は4価のMnイオン、

O_0^{x} は格子点の酸素イオン、 h^{\cdot} はホールをそれぞれ示す。

[0026] However, LaCrO₃ Expanding in hot reducing atmosphere is known. This expansion is the following-ization 3 [0027].

[Formula 3]



ここで、 $\text{V}_0^{\cdot\cdot}$ は酸素イオン空孔、 e' は電子を示す。

[0028] It is alike, and oxygen falls out out of a crystal in reducing atmosphere, the repulsive force of cations becomes large, and it is thought that it is because a crystal lattice expands as a result so that it may be shown. LaCrO₃ If operation which the expansion/contraction by change of atmosphere produce repeatedly is performed, finally it will result in destruction. Although the direction ** (ed) by reducing atmosphere will expand and a tensile stress will generate it in a material-list side since the separator or interchange connector of a fuel cell cell is ** (ed) by oxygen atmosphere in one side and another side is ** (ed) by reducing atmosphere, such as hydrogen, if a concrete example is given, if hydrogen is stopped and it is returned to an oxidizing atmosphere by halt of a fuel cell cell, it will contract conversely. Therefore, it is LaCrO₃ when the shutdown of such a fuel cell cell is repeated. It will destroy, consequently the cell itself will be destroyed.

[0029] In this invention, as a result of examining many things about how to suppress the expansion/contraction accompanying change of oxidization/reducing atmosphere, while Mg, calcium, Sr, and Ba replaced a part of La or Cr, it found out that expansion in this reducing atmosphere could be made small by replacing Zr at least. Although this reason is not clear, it is presumed by replacing Zr that it is because it was because the interaction between cations, such as La, Mg, and calcium, became small or generation of an oxygen ion hole was suppressed.

[0030]

[Example]

the [periodic-table / of 99.9% of purity of example 1 marketing] -- 3a group element oxide and SrCO₃ -- CaCO₃, BaCO₃, MgO, Cr₂O₃, and ZrO₂ It uses. After having prepared these so that it might become the 1st multiple-oxide composition of Tables 1 and 2, mixing with the ball mill using the zirconia ball for 24 hours and fabricating this in length of 5x5x45mm, it calcinated at 1500 degrees C among the atmosphere for 5 hours.

[0031] To the obtained sintered compact, the rate of an open pore was measured by the Archimedes method, and the degree of sintering was judged. Moreover, the electrical conductivity in 1000 degrees C and the atmosphere was measured by the direct-current 4 terminal method, having printed Pt electrode on this sintered compact, and having used distance between voltage terminals as 20mm by having made this into the electrode. Furthermore, after leaving a sample in 1000 degrees C and 24-hour hydrogen, the expansion coefficient of a sintered compact was measured at the room temperature. Moreover, LaMg_{0.2}Cr_{0.8}O₃ calcinated in 2000 degrees C and Ar for comparison La_{0.8}calcium_{0.2}CrO₃ Even if attached, it evaluated like the above. The result was shown in Table 1 and Table 2.

[0032]

[Table 1]

試料 No.	La _x Ml _y M2 _z Cr _p				γ-z	開孔率 (%)	電気 伝導度 (S/cm)	膨張率 (%) ×100	熱膨張係数 (×10 ⁻⁴ /°C)
	x	Ml y	M2 z	p					
* 1	1.0	Mg 0.2	—	0.800	0.2	1.5	20.0	23.4	9.5
* 2	0.8	Ca 0.2	—	1.000	0.2	0.9	23.0	25.6	10.5
* 3	1.05	Mg 0.002	Zr 0.002	0.948	0	0.5	0.003	1.0	8.7
* 4	1.01	Mg 0.0015	Zr 0.001	0.9875	0.0005	0.3	0.008	1.0	8.7
5	1.01	Mg 0.002	Zr 0.001	0.987	0.001	0.4	0.13	1.2	8.7
6	1.002	Mg 0.050	Zr 0.010	0.938	0.040	0.1	4.2	1.4	9.2
7	1.002	Mg 0.150	Zr 0.050	0.798	0.100	0.3	10.1	1.6	9.8
8	0.930	Mg 0.300	Zr 0.100	0.670	0.200	0.1	12.2	2.4	10.0
9	0.873	Mg 0.400	Zr 0.100	0.827	0.300	0.3	9.0	1.8	10.2
10	0.837	Mg 0.500	Zr 0.100	0.583	0.400	0.3	8.8	2.6	10.5
11	0.775	Mg 0.500	Zr 0.300	0.425	0.200	0.3	7.9	2.9	10.8
12	0.745	Mg 0.600	Zr 0.300	0.355	0.300	0.5	7.8	3.3	10.9
13	0.850	Mg 0.700	Zr 0.100	0.350	0.600	0.9	3.4	4.4	11.2
14	0.680	Mg 0.800	Zr 0.200	0.320	0.600	0.9	3.1	4.6	11.2
15	0.590	Mg 0.900	Zr 0.200	0.310	0.700	0.9	2.9	5.5	11.4
16	0.700	Mg 0.900	Zr 0.100	0.300	0.800	0.8	2.5	5.1	11.3
*17	0.740	Mg 0.900	Zr 0.050	0.310	0.850	20.4	1.5	3.9	11.5
*18	0.520	Mg 1.000	Zr 0.200	0.280	0.800	18.1	0.002	4.7	11.7

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

[0033]

[Table 2]

試料 No.	La _x Ml _y M2 _z Cr _p					r-z	開孔率 (%)	電気 伝導度 (S/cm)	膨張率 (%) ×100	熱膨張係数 (×10 ⁻⁶ /°C)
	x	Ml _y y	M2 _z z	Cr _p p						
19	0.860	Mg 0.400	Y Zr 0.100	0.050	0.590	0.250	0.3	8.6	5.4	10.4
20	0.870	Mg 0.400	Yb Zr 0.100	0.050	0.580	0.250	0.3	9.1	5.7	10.5
21	0.870	Mg 0.400	Nd Zr 0.100	0.050	0.580	0.250	0.2	8.9	5.6	10.4
22	0.870	Mg 0.400	Dy Zr 0.100	0.050	0.580	0.250	0.3	8.8	4.9	10.6
23	0.870	Mg 0.400	Sc Zr 0.100	0.050	0.580	0.250	0.4	9.6	5.1	10.5
24	1.005	Ca 0.100	Zr 0.050	0.845	0.050	0.3	5.5	3.4	9.7	
25	0.915	Ca 0.400	Zr 0.100	0.585	0.300	0.4	9.3	6.6	10.4	
26	0.675	Sr 0.500	Zr 0.100	0.725	0.400	0.4	7.5	7.9	10.9	
27	0.805	Sr 0.500	Zr 0.300	0.395	0.200	0.2	7.3	7.7	10.7	
28	0.980	Ba 0.300	Zr 0.100	0.840	0.200	0.3	13.1	5.2	10.1	
29	0.870	Mg 0.200 Ca 0.100	Zr 0.100	0.730	0.200	0.3	12.1	4.1	10.2	
30	0.870	Mg 0.200 Sr 0.100	Zr 0.100	0.730	0.200	0.3	11.6	5.0	10.1	
*31	1.002	Ba 0.100	Zr 0.200	0.698	-0.100	0.3	0.0002	3.2	9.8	
32	0.930	Mg 0.300	Zr 0.100	Cr 0.570 Co 0.100	0.200	0.2	10.3	4.4	9.9	
33	0.930	Mg 0.300	Zr 0.100	Cr 0.570 Mn 0.100	0.200	0.1	10.2	4.1	9.8	

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

[0034] For the rate y of an atomic ratio of Mg, at sample No.4 [smaller than 0.002], electrical conductivity is a low so that clearly from the result of Tables 1 and 2. Electrical conductivity is bad, the rate of an open pore exceeds 15%, and sample No.18 to which the rate y of an atomic ratio of Mg and calcium exceeds 0.9 understand a bird clapper also for a degree of sintering bad. For sample No.3 with the difference (y-z) of the atomic ratio of Mg and Zr smaller than 0.001, and No.31, electrical conductivity is a low similarly. (y-z) became [the degree of sintering] very bad at sample No.17 [larger] than 0.8, and the rate of an open pore is over 30%. Although 0 furthermore reaches [z value] sample No.1 and an expansion coefficient exceeds 0.2% in the conventional article of 2, based on this invention, especially as for each ceramics by which composition control was carried out, the expansion coefficient showed 0.08% or less of outstanding property 0.1% or less. The sample which satisfies $0 < x, 0 < z, 0 < p, 0.3 \leq y \leq 0.6$, and $0.1 \leq y-z \leq 0.4$ in these was what has a $10^{-11} \times 10^{-6}$ /degree C coefficient of thermal expansion.

[0035] The separator with which it calcinated at 1500 degrees C for 5 hours, and the slot with a width of face [of 1mm] and a depth of 1mm was formed in the shape of a grid at intervals of 1mm in the thickness of 2mm and the size of 50mm was produced among Table 1 of example 2 example 1 using sample No.1 and the composition powder of 2, 9, 12, and 25. Moreover, it is 8 mol % Y₂O₃ [with a thickness / of 0.2mm /, and a size of 50mm] in 99.9% of commercial purity. Stabilization ZrO₂ to contain La_{0.8} Sr_{0.2} MnO₃ whose powder particle diameter is about 2 micrometers at the whole surface of a sheet Air pole powder Moreover, 70 volume % nickel-30 volume % ZrO₂ (8 mol % Y₂O₃ content) fuel-electrode powder was screen-stenciled in thickness of 30 micrometers in the field of another side, respectively, and it printed at 1300 degrees C for 3 hours. sample No. which is elegance conventionally when this was inserted with above-mentioned separator, oxygen gas is poured to an air pole side, hydrogen gas is poured to a fuel-electrode side and it generates electricity at 1000 degrees C -- 1 and 2 -- 0.18 - 0.20 W/cm² the power generation performance was shown -- receiving -- sample No.9 of this invention article, and 12 and 25 -- 0.21 - 0.25 W/cm² The good power generation property was shown.

[0036] Moreover, N₂ after generating electricity at 1000 degrees C for 100 hours It cooled to the room temperature in atmosphere, and the temperature up was further carried out to 1000 degrees C by having made atmosphere into hydrogen atmosphere, and it generated electricity. Although it destroyed in sample No.1 of elegance, and separator destroyed it by 5 times of repeats by sample No.2.6 times conventionally as a result of repeating this 10 times, the outstanding stability was shown by sample No.9 of this invention article, and 12 and 25, without each breaking after 10 times.

[0037]

[Effect of the Invention] As explained above, since the conductive ceramics of this invention can suppress expansion in reducing atmosphere as compared with the conventional material, maintaining high conductivity, for example, when it is used as the separator etc. and heater element of a fuel cell, the property which expansion contraction was suppressed also in repeat operation and stabilized is acquired. Moreover, while making manufacture as a heater element easier, the manufacturing cost can also be reduced.